

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. September 2002 (06.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/068192 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 27/32**,
B41M 5/26, C08K 9/02, B65D 65/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01947

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Februar 2002 (25.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 09 253.9 26. Februar 2001 (26.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **TRESPAPHAN GMBH** [DE/DE]; Bergstrasse,
66539 Neunkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BUSCH, Detlef**
[DE/DE]; Gärtenreihe 16, 66740 Saarlouis (DE).
ROTH, Matthias [DE/DE]; Königsbergstrasse 1, 66482
Zweibrücken (DE).

(74) Anwalt: **LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER**;
John-F.-Kennedy-Str. 4, 65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LASER-MARKABLE LAMINATE

(54) Bezeichnung: LASERMARKIERBARES LAMINAT

(57) Abstract: The invention relates to a laminate consisting of a multilayer transparent film and a multilayer opaque film, which has an intermediate layer. The base layer of the transparent film contains a pigment, which absorbs illumination in the wavelength range of a laser. The laminate can be marked and inscribed using a laser.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Laminat aus einer mehrschichtigen transparenten und mehrschichtigen opaken Folie mit Zwischenschicht. Die transparente Folie enthält in ihrer Basisschicht ein Pigment, welches Strahlung im Wellenlängenbereich eines Lasers absorbiert. Das Laminat ist mittels Laser markierbar und beschriftbar.



WO 02/068192 A1

Lasermarkierbares Laminat

Die Erfindung betrifft ein Laminat aus einer transparenten und opaken Polyolefinfolie. Das Laminat kann mit einem Laserstrahl markiert werden, wobei der Laserstrahl eine kontrastreiche, gut erkennbare Markierung erzeugt.

Im Stand der Technik sind Verfahren zur Markierung von polymeren Materialien bekannt. Derartige Materialien enthalten einen strahlungsempfindlichen Zusatz, welcher unter Einwirkung von Strahlung in bestimmten Wellenlängenbereichen eine Verfärbung des Materials bewirkt. Diese Zusätze bezeichnet man als Laserpigmente.

Ebenso sind im Stand der Technik Folien aus Polyolefinen bekannt, welche für bestimmte Anwendungszwecke biaxial orientiert werden und im allgemeinen eine Dicke im Bereich von 3 bis 100 μm haben. Es ist bekannt biaxial orientierte Folien durch geeignete Zusätze zu modifizieren. Derartige Zusätze können die Reibung, die Antistatik, die thermische Stabilität, die Optik oder andere Folieneigenschaften verbessern. Diese Zusätze dürfen jedoch andere wichtige Gebrauchseigenschaften nicht zu negativ beeinflussen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine lasermarkierbare Polyolefinfolie zur Verfügung zu stellen. Insbesondere soll die Folie durch geeignete Verfahren mit Laserlicht zu markieren sein. Die Lasermarkierung soll einen guten Kontrast aufweisen, vorzugsweise als dunkle Markierung erscheinen. Bei der Markierung dürfen keine durchgehenden Löcher durch den Laserstrahl in der Folie erzeugt werden. Gleichzeitig soll die Folie eine gute Optik und gute Gebrauchseigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch ein Laminat gelöst, welches aus zwei Folien A und B aus thermoplastischen Kunststoffen aufgebaut ist, wobei die transparente Folie A eine

5 transparente, mehrschichtige orientierte Polyolefinfolie aus einer Basisschicht und
mindestens einer Deckschicht ist und die Basisschicht einen Zusatzstoff enthält,
welcher Laserlicht in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 10.000 nm absorbiert
und die Folie B eine orientierte, opake, mehrschichtige Polyolefinfolie ist, welche
aus einer Basisschicht und mindesten einer, auf dieser Basisschicht aufgebracht,
10 Zwischenschicht und mindestens einer auf der Zwischenschicht aufgebracht
Deckschicht aufgebaut ist, wobei die opake Folie in ihrer Basisschicht
vakuoleninizierende Füllstoffe und in der Basisschicht und/oder der
Zwischenschicht zusätzlich TiO_2 enthält, wobei die Zwischenschicht im wesentlichen
keine Vakuolen aufweist.

15
Laminat bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung einen mehrschichtigen
Folienaufbau, welcher aus zwei separat produzierten Folien durch einen weiteren
Verarbeitungsschritt (Laminierung) hergestellt wird, wobei die laminierten Folien
ihrerseits mehrschichtige coextrudierte biaxial orientierte Folien sind.

20
Nachstehend wird der Aufbau und die Zusammensetzung der transparenten Folie A
näher beschrieben. Die Folie A ist eine mehrschichtige, coextrudierte biaxial
orientierte Folie.

25 Die Basisschicht der transparenten Folie A enthält im allgemeinen mindestens 85
Gew.-%, vorzugsweise 90 bis <100 Gew.-%, insbesondere 98 bis <100 Gew.-%, jeweils
bezogen auf die Schicht, eines Polyolefins. Polyolefine sind beispielsweise
Polyethylene, Polypropylene, Polybutylene oder Mischpolymerisate aus Olefinen mit
zwei bis acht C-Atomen, worunter Polyethylene und Polypropylene bevorzugt sind. Der
30 genaue Gehalt an Polymer in der Basisschicht richtet sich nach den Mengen an
Laserpigment und gegebenenfalls weiteren Additiven die zusätzlich in der Basisschicht
enthalten sind.

5 Im allgemeinen enthält das Propylenpolymer mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 94 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propylen. Der entsprechende Comonomergehalt von höchstens 10 Gew.-% bzw. 0 bis 6 Gew.-% bzw. 0 bis 2 Gew.-% besteht, wenn vorhanden, im allgemeinen aus Ethylen und Butylen. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Propylenpolymere.

10 Bevorzugt sind isotaktische Propylenhomopolymere mit einem Schmelzpunkt von 140 bis 170°C, vorzugsweise von 155 bis 165°C, und einem Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230°C) von 1,0 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 6,5 g/10 min. Der n-heptanlösliche Anteil des Polymeren beträgt im
15 allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspolymere. Die Molekulargewichtsverteilung des Propylenpolymeren kann variieren.

Das Verhältnis des Gewichtsmittels M_w zum Zahlenmittel M_n liegt im allgemeinen zwischen 1 und 15, vorzugsweise bei 2 bis 10, ganz besonders bevorzugt bei 2 bis 6.
20 Eine derartig enge Molekulargewichtsverteilung des Propylenhomopolymeren erreicht man beispielsweise durch dessen peroxidischen Abbau oder durch Herstellung des Polypropylen mittels geeigneter Metallocenkatalysatoren.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das eingesetzte Polypropylen der
25 Basisschicht hochisotaktisch. Für derartige hochisotaktische Polypropylene beträgt der mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmte Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils des Polypropylen mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 %.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Basisschicht der transparenten Folie A einen
30 Zusatzstoff enthält, welcher Laserlicht in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 10.000 nm, vorzugsweise in einem Bereich von 300 bis 2.000 nm absorbiert (nachstehend „Laserpigment“ genannt). Besonders bevorzugt sind solche

5 Laserpigmente, welche die Strahlung eines Nd-YAG Lasers (1064 nm oder 532 nm) absorbieren. Die Basisschicht der transparenten Folie A enthält das Laserpigment im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht. Übersteigt der Gehalt 3 Gew.-% in der Basisschicht werden die optischen Eigenschaften der Folie
10 nachteilig beeinflußt. Die Folie zeigt einen metallischen Glanz oder einen störenden Grauschleier, der für die meisten Anwendungen nicht erwünscht ist. Darüber hinaus wurde überraschenderweise gefunden, daß Konzentrationen über 3 Gew.-% Laserpigment die Markierbarkeit des Laminats nicht weiter verbessern. Zu niedrige Konzentrationen von unter 0,1 Gew.-% führen zu keiner zufriedenstellenden
15 Markierung. Die Markierung selbst und der Kontrast ist schwach und zeigt bei üblichen Markiergeschwindigkeiten Fehlstellen und eine mit dem Laser gezogen Linie erscheint nicht mehr als Linie.

Als Laserpigmente sind beispielsweise Silikate, insbesondere Schichtsilikate wie
20 Glimmer besonders geeignet, worunter Muscovit, Biotit, Phlogopit, Vermiculit sowie synthetische Glimmer besonders bevorzugt sind. Die mittlere Teilchengröße der Laserpigmente liegt im allgemeinen in einem Bereich von 1 bis 15µm, vorzugsweise 1 bis 10µm. Die maximale Teilchengröße sollte 25µm, vorzugsweise 20µm insbesondere 15µm nicht überschreiten (sogenannter cutoff). In einer bevorzugten Ausführungsform
25 weisen die Laserpigmente eine Beschichtung aus oder einen Zusatz von Metalloxiden auf. Als Metalloxide für den Zusatz oder die Beschichtung sind SbO, SnO und/oder TiO₂ bevorzugt. Derartige modifizierte Laserpigmente an sich als auch Verfahren zu ihrer Herstellung sind im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise sind derartige Pigmente und ihre Verwendung in Kunststoffen im allgemeinen in der DE 195 25 960
30 beschrieben, auf welche hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

In einer weiteren Ausführungsform werden die Laserpigment in größeren Mengen in eine Polymermatrix eingearbeitet und dann als sogenanntes Masterbatch zur

5 Herstellung der Folie eingesetzt. Matrixpolymer für derartige Konzentrate oder Masterbatche können Polyethylen oder Polypropylene sein, welche im allgemeinen mit dem Basispolymeren der Folie verträglich sein sollten. Die Konzentration an Laserpigment in den Konzentraten liegt im allgemeinen in einem Bereich von 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Konzentrat.

10

Zusätzlich zu den erfindungswesentlichen Laserpigmenten kann die Basisschicht der transparenten Folie A übliche Additive wie Neutralisationsmittel, Stabilisatoren, Antistatika und/oder Gleitmittel in jeweils wirksamen Mengen enthalten. Bevorzugt enthält die Basisschicht der transparenten Folie A eine Kombination aus Gleitmittel, wie
15 z.B. Fettsäureamid und Antistatika wie z.B. tertiäre aliphatische Amine, sowie Neutralisationsmittel und Stabilisatoren.

Bevorzugte Antistatika sind Alkali-alkansulfonate, polyethermodifizierte, d. h. ethoxylierte und/oder propoxylierte Polydiorganosiloxane (Polydialkylsiloxane,
20 Polyalkylphenylsiloxane und dergleichen) und/oder die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit alpha-Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl-Gruppen substituiert sind, wobei N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest besonders geeignet sind. Die
25 wirksame Menge an Antistatikum liegt im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Gleitmittel sind höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische Säureester, Wachse und Metallseifen sowie Polydimethylsiloxane. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-%.
30 Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden im Bereich von 0,01 bis 0,25 Gew.-% in der Schicht. Ein insbesondere geeignetes aliphatisches Säureamid ist Erucasäureamid. Der Zusatz von Polydimethylsiloxanen ist im Bereich von 0,02 bis 2,0 Gew.-% bevorzugt, insbesondere Polydimethylsiloxane mit einer

5 Viskosität von 5 000 bis 1 000 000 mm²/s.

Als Stabilisatoren können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Ethylen-, Propylen- und andere Olefinpolymere eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%. Besonders geeignet sind pheno-lische
10 Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-%, und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrityl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxy-phenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

15 Neutralisationsmittel sind vorzugsweise Dihydrotalcit, Calciumstearat und/oder Calciumcarbonat einer mittleren Teilchengröße von höchstens 0,7 µm, einer absoluten Teilchengröße von kleiner 10 µm und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m²/g. Neutralisationsmittel werden üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 0,1
20 Gew.-% eingesetzt.

Die vorstehenden Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Gewicht der Basisschicht.

25 Die transparente Polyolefinfolie A umfaßt mindestens eine, in einer bevorzugten Ausführungsform beidseitig Deckschicht/en aus Polymeren aus Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, welche im allgemeinen auf der Laserpigmenthaltigen Basisschicht aufgebracht ist/sind. Die Deckschicht/en enthält/enthalten im allgemeinen 95 bis 100 Gew.-% Polyolefin, vorzugsweise 98 bis <100Gew.-% Polyolefin, jeweils bezogen auf
30 das Gewicht der Deckschicht/en.

Beispiele für geeignete olefinische Polymere der Deckschicht/en sind Propylen-homopolymere, Co- oder Terpolymere aus Ethylen- Propylen und/oder Butyleneinheiten

5 oder Mischungen aus den genannten Polymeren. Hierunter sind bevorzugte Polymerisate Propylenhomopolymer, wie sie vorstehend für die Basisschicht beschrieben wurden oder

- 10 • statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%, oder
- statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, oder
- statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-% und einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, oder
- 15 • eine Mischung oder Blend aus Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und Propylen-Butylen-1-Copolymeren mit einem Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-% und einem Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-% und einem Butylen-1-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%.

20 Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Gewicht des Polymeren. Die in der oder den Deckschicht eingesetzten vorstehend beschriebenen Co- und/oder Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140°C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen

25 Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150°C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230°C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735) gemessen. Gegebenenfalls können alle vorstehend beschriebenen Deckschichtpolymeren peroxidisch abgebaut sein, wobei der Abbaufaktor im allgemeinen in einem Bereich von 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 8 liegt.

30 Gegebenenfalls können der/den Deckschicht/en die vorstehend für die Basisschicht beschriebenen Additive wie Antistatika, Neutralisationsmittel, Gleitmittel und/oder Stabilisatoren, sowie gegebenenfalls zusätzlich Antiblockmittel zugesetzt werden. Die

- 5 Angaben in Gew.-% beziehen sich dann entsprechend auf das Gewicht der Deckschicht.

Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Calciumphosphat und
10 dergleichen und/oder unverträgliche organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate und dergleichen, bevorzugt werden Benzoguanamin-formaldehyd-Polymere, Siliciumdioxid und Calciumcarbonat. Die wirksame Menge an Antiblockmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 6 µm, insbesondere 2 und 5 µm.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche einer Deckschicht der transparenten Folie einem Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenspannung unterworfen. Geeignet sind Corona-, Flamm- oder Plasmabehandlungsverfahren. Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Laminates aus einer einseitig behandelten
20 transparenten Folie A, wird bevorzugt die oberflächenbehandelte Seite der transparenten Folie A gegen die Folie B laminiert.

Die Dicke der Deckschicht/en ist größer als 0,1 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5µm, insbesondere 0,5 bis 3 µm, wobei beidseitige Deckschichten gleich
25 oder verschieden dick sein können. Die Gesamtdicke der Polyolefinfolie A kann variieren und beträgt vorzugsweise 4 bis 60 µm, insbesondere 5 bis 50 µm, vorzugsweise 10 bis 35 µm, wobei die Basisschicht etwa 40 bis 98 % der Gesamtfoliendicke ausmacht.

30 In einer weiteren Ausführungsform kann die Folie A zusätzlich einseitig oder beidseitig transparente Zwischenschichten aus den vorstehend für die Deckschichten und die Basisschicht beschriebenen Polyolefinen aufweisen.

- 5 Nachstehend wird der Aufbau und die Zusammensetzung der opaken Folie B näher beschrieben. Die Folie B ist eine mehrschichtige, coextrudierte, biaxial orientierte Folie.

Die Folie B des erfindungsgemäßen Laminats ist eine orientierte, opake, mehrschichtige Polyolefinfolie, welche aus einer Basisschicht und mindestens einer
10 Zwischenschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut ist, wobei die opake Folie in ihrer Basisschicht vakuoleninizierende Füllstoffe und in der Basisschicht und/oder der Zwischenschicht zusätzlich TiO₂ enthält. Die Zwischenschicht der Folie B weist jedoch im wesentlichen keine Vakuolen auf.

- 15 Die Basisschicht der opaken Folie enthält im allgemeinen mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 99 Gew.-%, insbesondere 98 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schicht, eines Polyolefins. Polyolefine sind beispielsweise Polyethylene, Polypropylene, Polybutylene oder Mischpolymerisate aus Olefinen mit zwei bis acht C-Atomen, worunter Polyethylene und Polypropylene bevorzugt sind. Der genaue Gehalt an
20 Polymer in der Basisschicht richtet sich nach den Mengen an Füllstoffen und den gegebenenfalls zugesetzten Additiven die zusätzlich enthalten sind.

Im allgemeinen enthält das Propylenpolymer mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 94 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propylen. Der entsprechende
25 Comonomergehalt von höchstens 10 Gew.-% bzw. 0 bis 6 Gew.-% bzw. 0 bis 2 Gew.-% besteht, wenn vorhanden, im allgemeinen aus Ethylen und Butylen. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Propylenpolymere.

Bevorzugt sind isotaktische Propylenhomopolymere mit einem Schmelzpunkt von 140
30 bis 170°C, vorzugsweise von 155 bis 165°C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von 1,0 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 6,5 g/10 min. Der n-heptanlösliche Anteil des Polymeren beträgt im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangs-

5 polymere. Die Molekulargewichtsverteilung des Propylenpolymeren kann variieren. Das Verhältnis des Gewichtsmittels M_w zum Zahlenmittel M_n liegt im allgemeinen zwischen 1 und 15, vorzugsweise bei 2 bis 10, ganz besonders bevorzugt bei 2 bis 6. Eine derartig enge Molekulargewichtsverteilung des Propylenhomopolymeren erreicht man beispielsweise durch dessen peroxidischen Abbau oder durch Herstellung des
10 Polypropylens mittels geeigneter Metallocenkatalysatoren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das eingesetzte Polypropylen hochisotaktisch. Für derartige hochisotaktische Polypropylene beträgt der mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmte Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils
15 des Polypropylens mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 %.

Die Basisschicht der opaken Folie enthält vakuoleninizierende Füllstoffe im allgemeinen in einer Menge von maximal 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht.

20 "Vakuoleninizierende Füllstoffe" sind feste Teilchen die mit der Polymermatrix unverträglich sind und beim Verstrecken der Folien zur Bildung von vakuolenartigen Hohlräumen führen. In der Regel haben die vakuoleninizierenden Füllstoffe eine Mindestgröße von 1 μm , im allgemeinen beträgt der mittlere Teilchendurchmesser der Teilchen 1 bis 6 μm . Übliche vakuoleninizierende Füllstoffe sind anorganische
25 und/oder organische, mit Polypropylen unverträgliche Materialien wie Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum) und Siliciumdioxid, worunter Calciumcarbonat und Siliciumdioxid bevorzugt
30 eingesetzt werden.

Als organische Füllstoffe kommen die üblicherweise verwendeten, mit dem Polymeren der Basisschicht unverträglichen Polymeren in Frage, insbesondere

- 5 solche wie HDPE, Copolymere von cyclischen Olefinen wie Norbornen oder Tetracyclododecen mit Ethylen oder Propen (COC), Polyester, Polystyrole, Polyamide, halogenierte organische Polymere, wobei Polyester wie beispielsweise Polybutylenterephthalate und Cycloolefincopolymere bevorzugt sind. „Unverträgliche Materialien bzw. unverträgliche Polymere“ im Sinne der
10 vorliegenden Erfindung bedeutet, daß das Material bzw. das Polymere in der Folie als separates Teilchen bzw. als separate Phase vorliegt.

Gegebenenfalls enthält die Basisschicht der opaken Folie zusätzlich zu den vakuoleninizzierende Füllstoffe Pigmente, vorzugsweise TiO_2 , im allgemeinen in
15 einer Menge von maximal 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht.

Pigmente sind im Sinne der vorliegenden Erfindung unverträgliche Teilchen, die im wesentlichen nicht zur Vakuolenbildung beim Verstrecken der Folie führen und im
20 allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,01 bis maximal 1 μm aufweisen. Übliche Pigmente sind z.B. Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum), Siliciumdioxid und Titandioxid, worunter Weißpigmente wie Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Titandioxid und Bariumsulfat
25 bevorzugt eingesetzt werden.

Gegebenenfalls können der Basisschicht in an sich bekannter Weise die vorstehend für die Folie A beschriebenen Additive wie Antistatika, Neutralisationsmittel, Gleitmittel und/oder Stabilisatoren, in jeweils wirksamen Mengen zugesetzt werden, worunter
30 Neutralisationsmittel und Stabilisatoren und Antistatika bevorzugt sind.

Es ist erfindungswesentlich, daß die opake Folie als Laminatbestandteil mindestens eine Zwischenschicht aufweist, welche auf der Oberfläche der Basisschicht aufgebracht

5 ist. Gegebenenfalls kann eine zweite Zwischenschicht auf der gegenüberliegenden Oberfläche der Basisschicht vorhanden sein. Die Zwischenschicht/en kann/können aus den für die Basisschicht beschriebenen olefinischen Polymeren aufgebaut sein. Im allgemeinen enthält/enhalten die Zwischenschicht/en 80 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis <100 Gew.-% Polyolefin, wobei unter den möglichen Polyolefinen die vorstehend
10 beschriebenen Propylenpolymeren für die Basisschicht der Folie B bevorzugt sind. Die Zwischenschicht/en kann/können die für die einzelnen Schichten beschriebenen üblichen Additive wie Antistatika, Neutralisationsmittel, Gleitmittel und/oder Stabilisatoren enthalten. In einer weiteren Ausführungsform enthält die Zwischenschicht Pigmente, welche vorstehend für die Basisschicht beschrieben sind. Auch für die
15 Zwischenschicht ist TiO_2 als Pigment bevorzugt. Im allgemeinen enthält die Zwischenschicht 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 8 Gew.-% Pigment, vorzugsweise TiO_2 , jeweils bezogen auf das Gewicht der Zwischenschicht. Die Dicke der Zwischenschicht/en ist größer als $0,3\text{ }\mu\text{m}$ und liegt vorzugsweise im Bereich von $1,0$ bis $15\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere $1,5$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$.

20

Des weiteren ist es erfindungswesentlich, daß die Zwischenschicht im wesentlichen frei von Vakuolen ist, vorzugsweise enthält die Zwischenschicht keine Vakuolen. Es wurde gefunden, daß Vakuolen in der Zwischenschicht einen negativen Einfluß auf die Lasermarkierung des Laminats haben. Die vakuolenhaltige Zwischenschicht führt zu
25 einer Verminderung des Kontrasts der Markierung und zu einer verschlechterten Auflösung des mittels Laserstrahls erzeugten Schriftzuges. Die Zwischenschicht enthält daher im allgemeinen kein CaCO_3 oder organische Polyester oder andere vakuoleninitierende Teilchen deren mittlere Teilchengröße über $1\text{ }\mu\text{m}$ liegt und zur Erzeugung von Vakuolen beim Verstrecken führen.

30

Es ist weiterhin wesentlich, daß die opake Folie B als Laminatbestandteil mindestens eine Deckschicht aufweist, welche auf der Oberfläche der Zwischenschicht aufgebracht ist. Gegebenenfalls kann eine zweite Deckschicht auf der gegenüberliegenden Seite

5 vorhanden sein, wobei diese zweite Deckschicht auf der Oberfläche der Basisschicht oder auf der Oberfläche einer zweiten Zwischenschicht aufgebracht sein kann. Die Deckschicht/en sind aus Polymeren aus Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen aufgebaut und enthalten im allgemeinen 95 bis 100 Gew.-% Polyolefin, vorzugsweise 98 bis <100 Gew.-% Polyolefin, jeweils bezogen auf das Gewicht der Deckschicht/en.

10 Beispiele für geeignete olefinische Polymere der Deckschicht/en der Folie B sind Propylenhomopolymere, Co- oder Terpolymere aus Ethylen- Propylen oder Butyleneinheiten oder Mischungen aus den genannten Polymeren. Hierunter sind bevorzugte Polymerisate Propylenhomopolymere, wie sie vorstehend für die

15 Basisschicht beschrieben wurden oder

- statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%, oder
- statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, oder
- 20 • statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-% und einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, oder
- eine Mischung bzw. Blend aus Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und Propylen-Butylen-1-Copolymeren mit einem Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-% und einem Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-% und einem
- 25 Butylen-1-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%.

Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Gewicht des Polymeren. Die in der oder den Deckschicht eingesetzten vorstehend beschriebenen Co- und/oder Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140 °C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150 °C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindizes werden bei 230 °C und einer Kraft

30

5 von 21,6 N (DIN 53 735) gemessen.

Gegebenenfalls können der/den Deckschicht/en die vorstehend für die Folie A beschriebenen Additive wie Antistatika, Neutralisationsmittel, Gleitmittel und/oder Stabilisatoren, sowie gegebenenfalls zusätzlich Antiblockmittel zugesetzt werden.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche der Deckschicht einem Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenspannung unterworfen. Geeignet sind Corona-, Flamm- oder Plasmabehandlungsverfahren. Bei der Herstellung des Laminates aus einer einseitig behandelten opaken Folie B, wird bevorzugt die auf der Zwischenschicht
15 aufgebraute Deckschicht behandelt und mit dieser Seite gegen die transparente Folie A laminiert.

20

Die Dicke der Deckschicht/en ist größer als 0,1 μm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 μm , insbesondere 0,5 bis 3 μm , wobei beidseitige Deckschichten gleich oder verschieden dick sein können. Die Gesamtdicke der opaken Folie B kann variieren und beträgt vorzugsweise 4 bis 100 μm , insbesondere 5 bis 80 μm , vorzugsweise 20 bis 60 μm , wobei die Basisschicht etwa 40 bis 90 % der Gesamtfoliendicke ausmacht.

25

Die Folien A und B, welche zu dem erfindungsgemäßen Laminat verarbeitet werden sind vorzugsweise beide biaxial orientiert und können nach an sich bekannten Stenter- oder Blasverfahren hergestellt werden, wobei für die opake Folie nur das Stenterverfahren geeignet ist.

30

Im Rahmen des Stenterverfahrens werden die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen, die Folie anschließend gestreckt (orientiert), die gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht plasma-

5 corona- oder flammbehandelt.

Eine biaxiale Streckung (Orientierung) wird sequentiell oder simultan durchgeführt. Die sequentielle Streckung wird im allgemeinen aufeinanderfolgend durchgeführt, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der zuerst längs (in Maschinenrichtung)
10 und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird, bevorzugt ist. Die weitere Beschreibung der Folienherstellung erfolgt am Beispiel einer Flachfolienextrusion mit anschließender sequentialer Streckung.

Hierbei wird wie beim Extrusionsverfahren üblich das Polymere bzw. die Poly-
15 mermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die Laserpigmente, Füllstoffe und andere gegebenenfalls zugesetzte Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Die Laserpigmente und Füllstoffe können auch über ein Masterbatch zugesetzt werden.

20 Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C, vorzugsweise 20 bis 50°C, abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

25 Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 150 °C zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnelllaufender Walzen durchführen und das Querstrecken vorzugsweise bei einer Temperatur von 120 bis
30 170°C mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckverhältnisse liegen im Bereich von 4 bis 8 vorzugsweise 5 bis 6. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise 7 bis 9.

- 5 An die Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.
- 10 Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden plasma-, corona- oder flammbehandelt. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von 37 bis 50 mN/m, vorzugsweise 39 bis 45 mN/m.
- 15 Die Folien A und B werden in an sich bekannter Weise zu einem Laminat verarbeitet. Hierbei ist es bevorzugt die Deckschichten der Folien gegeneinander zu laminieren. Falls Folien laminiert werden welche beidseitig Deckschichten aufweisen, sollte vorzugsweise zumindest eine der zu laminierenden Oberflächen oberflächenbehandelt sein. Eine Oberflächenbehandlung verbessert das Haftvermögen der beiden Folien
- 20 aufeinander bei der Verarbeitung zum Laminat. Es ist erfindungswesentlich, daß die opake Folie mit derjenigen Seite gegen die transparente Folie laminiert wird, welche eine Zwischenschicht aufweist. Diese "Zwischenschichtseite" bildet die Innenseite des Laminats. Im Falle einer opaken Folie mit beidseitigen Zwischenschichten, d.h. einer fünfschichtige Folie, sollte diejenige Seite der Folie B zur Laminierung verwendet werden,
- 25 welche den höheren Oberflächenglanz aufweist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß nicht nur die optischen Eigenschaften, wie Weißgrad und Opazität der opaken Folie zu einem guten Erscheinungsbild der Markierung beitragen. Auch der Glanz der zu laminierende Seite spielt eine wichtige

30 Rolle. Insbesondere war es überraschend, daß ein Laminat aus Papier und transparenter Folie A wesentlich schlechter für die Markierung geeignet war. Es wurde gefunden, daß nicht nur Opazität und Weißgrad als Hintergrund für die transparente Folie die Markierung besonders gut sichtbar machen. Vielmehr trägt die im Aufbau der

- 5 opaken Folie vorhandene Zwischenschicht wesentlich zu den gewünschten Ergebnissen hinsichtlich Kontrast, Auflösung und Randschärfe der Markierung bei.

Es wurde gefunden, daß eine besonders glatte oder glänzende Oberfläche der Folie B nach der Laminierung mit dieser Glanzoberfläche die Markierbarkeit der Folie deutlich
10 verbessert. Vergleichbare opake Folien ohne Zwischenschichten (daher mit einem niedrigeren Glanz) zeigen einen wesentlich schlechteren Kontrast der Markierung. Auch eine Füllung der Zwischenschicht auf der zu laminierenden Seite mit vakuolen-
initierenden Füllstoffen zeigt negative Auswirkungen. Dieses Ergebnis war besonders überraschend, da ursprünglich erwartet wurde, daß eine besonders hohe Opazität und
15 ein besonders hoher Weißgrad zu einer besonders gut erkennbaren Markierung auf dem Laminat führen würde. Wieso die Beschaffenheit der Oberfläche (im Laminat die innere Oberfläche) der zu lamierenden opaken Folie B überhaupt einen Einfluß auf die Qualität der Markierung hat ist nicht vollständig verstanden. Aber es hat sich gezeigt, daß die Zwischenschicht ohne Vakuolen das Ergebnis eindeutig verbessert.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Glanzwerte der opaken Folien auf der zu laminierenden Seite in einem Bereich von 50 bis 100, vorzugsweise 60 bis 90 insbesondere 65 bis 85, nach DIN 67530 bei einem Meß-Winkel von 20°.

- 25 Die Laminierung kann mittels an sich bekannter Verfahren erfolgen. Geeignet sind sowohl die Extrusionslaminierungen als auch Laminierverfahren mit Hilfe eines Klebers. Derartige Laminierverfahren sind bekannter Stand der Technik.

Auch die Verfahren zur Markierung mittels Laser sind an sich bekannt. Hierfür wird die
30 Folie in den Strahlengang eines Lasers, vorzugsweise eines Nd:YAG-Lasers gebracht. Es versteht sich von selbst, daß die Seite mit der laserpigmenthaltigen Folie A dem Laser bei der Markierung zugewendet wird. Die Wahl des Lasers richtet sich nach der Wellenlänge, bei welcher das Pigment, bzw. die Folie einen möglichst hohen

5 Absorptionsquerschnitt aufweist. Der Farbton und die Farbtiefe der Markierung hängen von der Bestrahlungszeit und der Energiedichte der Strahlung ab und können vom Fachmann leicht durch Variation der genannten Parameter optimiert werden. Absorptionsquerschnitte können durch gezielte Variation der Wellenlängen ermittelt werden.

10

Das erfindungsgemäße lasermarkierbare Laminat ist für alle Anwendungen geeignet, bei welchen herkömmliche Druck- und Beschriftungsverfahren durch eine Laserbeschriftung oder Lasermarkierung ersetzt oder ergänzt werden können. Die erzeugte Markierung ist eine besonders widerstandsfähige Beschriftung, die durch 15 Feuchtigkeit, Lösemittel, mechanische Belastung, Einwirkung von Sonnen oder UV-Strahlung, manuellen Abrieb oder ähnliches auch über einen langen Zeitraum hinweg nicht beeinträchtigt wird. Insbesondere lassen sich auf diese Weise besonders hoch aufgelöste Beschriftungen, Codes, Zeichen oder ähnliches anbringen, die auch maschinenlesbar gestaltet werden können.

20

Das Laminat kann entweder selbst zur Verpackung von Gebrauchsgütern eingesetzt werden, wobei gegebenenfalls übliche Bedruckungen, Kaschierungen, Metallisierungen auf der Oberfläche der opaken Folie B vor der Laminierung mit der transparenten Folie A erfolgen können, wobei im allgemeinen die "innere" zu laminierende Oberfläche (d.h. 25 die Seite der opaken Folie, welche höhere Glanzwerte aufweist) bedruckt oder metallisiert wird. Das Laminat kann auch in an sich bekannter Weise zu Folgeprodukten weiterverarbeitet werden. Insbesondere wird das Laminat als Etikett Anwendung finden, wobei die verschiedensten Etikettierverfahren zum Einsatz kommen können. Das Laminat kann als Haft-Etikett, Selbstklebe-Etikett, In-Mould oder Blow Mould Etikett 30 verwendet werden, wobei sowohl dekorative als auch informative Markierungen oder Beschriftungen mittels Laser aufgebracht werden können.

Weiterhin kann das Laminat zur Erzeugung von tastbaren Informationen verwendet

5 werden. Die Lasermarkierung hinterläßt nicht nur eine optisch erkennbare Markierung. Zusätzlich erzeugte der Laserstrahl an der Stelle des Auftreffens auch eine Erhebung auf der an sich glatten Oberfläche des Laminats. Dieser Effekt kann zur Herstellung von Blindenschriften eingesetzt werden. Die erhabene mechanische Markierung ist besonders abriebfest und haltbar.

10 Des weiteren wurde überraschenderweise gefunden, daß das Laminat ein besonders gut kontrollierbares Reißverhalten entlang der Lasermarkierung aufweist. Damit ist das Laminat auch besonders vorteilhaft als Easy-Opening Folie anwendbar. Dem Verbraucher wird durch die optische Markierung angezeigt wie die einzureißende Linie verläuft. Es können auf diese Weise Verpackung derart gestaltet werden, daß sie nicht
15 nur längs einer geraden Linie aufreißen. Die Gestaltung beliebiger Trenn- und Aufreißlinien ist möglich.

Dieser Effekt ist besonders überraschend, da OPP-Folien an sich ein schlechtes, weil
20 völlig unkontrolliertes Reißverhalten aufweisen. Auch wenn vielleicht eine mechanische Schwächung der Folie A entlang der Markierung erwartet werden könnte, so war daraus nicht ableitbar, daß dieser Effekt in der Folie A das Reißverhalten des gesamten Laminats bestimmt.

25 Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

Schmelzflußindex

Der Schmelzflußindex wurde nach DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C
30 gemessen.

Mittlere Teilchengröße

Die mittlere Teilchengröße wurde mittels Bildanalyse ermittelt. Hierfür wird eine Probe in

5 Wasser zur Vereinzelung der Teilchen dispergiert und auf einen Glasträger aufgebracht. Anschließend wird die Probe getrocknet und unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Hierfür werden durch eine geeignete Einstellung von Helligkeit und Kontrast die einzelnen Teilchen als Grauwertabbildung sichtbar gemacht. Über eine Fläche von 10mm^2 wird die jeweilige Fläche der
10 vereinzelter Teilchen gemessen und der Teilchendurchmesser als Durchmesser eines flächengleichen Kreises ausgegeben. Diese Meßwerte werden nach Größenbereichen klassiert und geben die Verteilung der Teilchengröße an. Der mittlere Teilchendurchmesser wird als Mittelwert der Verteilungskurve bestimmt.

15 Opazität und Weißgrad

Die Bestimmung der Opazität und des Weißgrades erfolgt mit Hilfe des elektrischen Remissionsphotometers "ELREPHO" der Firma Zeiss, Oberkochen (DE), Normlichtart C, 2° Normalbeobachter. Die Opazität wird nach DIN 53 146 bestimmt. Der Weißgrad wird als $WG = RY + 3RZ - 3RX$ definiert. WG = Weißgrad; RY, RZ,
20 RX = entsprechende Reflexionsfaktoren bei Einsatz des Y-, Z- und X-Farbmeßfilters. Als Weißstandard wird ein Preßling aus Bariumsulfat (DIN 5033, Teil 9) verwendet. Eine ausführliche Beschreibung ist z.B. in Hansl Loos "Farbmessung", Verlag Beruf und Schule, Itzehoe (1989), beschrieben.

25 Lichtdurchlässigkeit

Die Lichtdurchlässigkeit wird in Anlehnung an ASTM-D 1003-77 gemessen.

Schmelzpunkt

DSC-Messung, Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min .

30

Trübung

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen.

5 Glanz

Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 60° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

Qualität der Markierung

15 Die Qualität der Markierung hinsichtlich Auflösung, Kontrast und Randschärfe wird visuell beurteilt.

Beispiel 1: Herstellung der transparenten Folie A

20 Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit symmetrischem Aufbau mit einer Gesamtdicke von 20 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 0,7 µm.

25 Basisschicht:

~ 96,74 Gew.-%	isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt von 166 °C und einem Schmelzflußindex von 3,4 g/10min
3,00 Gew.-%	eines Masterbatchs aus 80 Gew.% Ethylenhomopolymer und 20 Gew.-% des Laserpigments, entsprechend einem Gehalt von 0,6 Gew.-% Laserpigment bezogen auf die Schicht; das Laserpigment war ein beschichteter Glimmer dessen Beschichtung aus Metalloxiden (SbO, SnO, TiO ₂) bestand.

30

- 5 0,13 Gew.-% Irganox 1010
 0,13 Gew.-% Armostat

Deckschichten:

- 10 ~ 99,5 Gew.-% isotaktisches Polypropylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt
 von 166°C und einem Schmelzflußindex von 3,4 g/10min
 0,5 Gew.-% Polydimethylsiloxan

Alle Schichten erhielten Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen.

- 15 Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

- | | | | | |
|----|-----------------|--------------|-----------------------------|-------------|
| | Extrusion: | Temperaturen | Basisschicht: | 260 °C |
| | | | Zwischenschichten: | 255 °C |
| | | | Deckschichten: | 240 °C |
| 20 | Längsstreckung: | Temperatur: | Temperatur der Abzugswalze: | 20 °C |
| | | | Längsstreckverhältnis: | 5,5 |
| | | | Querstreckung: | Temperatur: |
| 25 | Fixierung: | Temperatur: | Querstreckverhältnis: | 9 |
| | | | Konvergenz: | 5 % |
| | | | | |

Die Folie wurde anschließend beidseitig mittels Corona vorbehandelt.

30 **Beispiel 2 Herstellung der opaken Folie B**

Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine opake vierschichtige Folie, gemäß einem Schichtaufbau Deckschicht D1/Zwischenschicht Z/Basisschicht B/Deckschicht D2 mit einer Gesamtdicke von 35 µm

- 5 hergestellt. Die Deckschichten D1 und D2 hatten eine Dicke von jeweils 0,7 µm. Die Zwischenschichten Z hatte eine Dicke von 3 µm. Die Folie wurde auf der Oberfläche der Deckschicht D1 mittels Corona vorbehandelt.

Basisschicht (B) :

10

- ~ 90,25 Gew.-% isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt von 166 °C und einem Schmelzflußindex von 3,4 g/10min
- 9,5 Gew.-% eines Masterbatchs aus 30 Gew.% Propylenhomopolymer und 45 Gew.-% CaCO₃ und 25 Gew.-% TiO₂, entsprechend einem Gehalt von 4,3 Gew.-% CaCO₃ und 2,4 Gew.-% TiO₂, bezogen auf die Schicht
- 15 0,13 Gew.-% Armostat
- 0,12 Gew.-% Irganox

20 Zwischenschicht (Z):

- 99,73 Gew.-% isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt von 166 °C und einem Schmelzflußindex von 3,4 g/10min
- 0,14 Gew.-% Armostat
- 0,13 Gew.-% Irganox

25

Deckschichten (D1):

- 98,8 Gew.-% statistische Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt von ca. 4 Gew.-% und einem Schmelzpunkt von ca. 120°C.
- Erucasäureamid

- 30 1,2 Gew.-% SiO₂ als Anitiblockmittel

Deckschicht (D2):

- 98,8 Gew.-% statistische Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt

- 5 von ca. 4 Gew.-% und einem Schmelzpunkt von ca. 120°C.
 Erucasäureamid
 1,2 Gew.-% SiO₂ als Anitiblockmittel

Alle Schichten erhielten Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen.

- 10 Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

15	Extrusion:	Temperaturen	Basisschicht:	260 °C
			Zwischenschichten:	255 °C
			Deckschichten:	240 °C
		Temperatur der Abzugswalze:		20 °C
20	Längsstreckung:	Temperatur:		110 °C
		Längsstreckverhältnis:		5,5
		Querstreckung:	Temperatur:	160 °C
		Querstreckverhältnis:		9
	Fixierung:	Temperatur:		150 °C
		Konvergenz:		5 %

- 25 Die Folie hatte auf der D1-Seite einen Oberflächenglanz von 70 bei einem Meßwinkel von 20°.

Beispiel 3 Laminierung und Markierung

- 30 Die wie in Beispiel 1 beschriebene transparente Folie und die wie in Beispiel 2 beschriebene opake Folie wurden mittels Schmelzextrusion laminiert, und mit einem Nd-Yag Laser markiert, wobei die Glanzseite der opaken Folie gegen die transparente Folie laminiert wurde. (D1 der opaken Folie gegen eine Deckschicht der transparenten Folie)

5

Vergleichsbeispiel 1 Laminierung gegen Papier

Die transparente Folie gemäß Beispiel 1 wurde mittels Kleber gegen ein Papier laminiert und anschließend gemäß Beispiel 3 markiert.

Vergleichsbeispiel 2 Opake Folie ohne Zwischenschicht

Es wurde eine opake Folie wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt, jedoch ohne die beschriebene Zwischenschicht. Der Glanz betrug auf beiden Seiten der Folie 40. Diese dreischichtige opake Folie wurde mit einer transparenten Folie gemäß Beispiel 1 laminiert und markiert wie in Beispiel 3 beschrieben.

15

Vergleichsbeispiel 3 Opake Folie mit Vakuolen in der Zwischenschicht

Es wurde eine opake Folie wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt. Jedoch wurde der Zwischenschicht über ein Masterbatch CaCO_3 hinzugefügt, so daß die Zwischenschicht 3 Gew.-% CaCO_3 enthielt und Vakuolen aufwies. Der Glanz betrug jetzt 40 bei einem Meßwinkel von 20° . Diese Folie wurde mit einer transparenten Folie gemäß Beispiel 1 wie in Beispiel 3 beschrieben laminiert und markiert.

20

Vergleichsbeispiel 4 Lamierung gegen die andere Oberfläche

Es wurden die Folien gemäß Beispiel 1 und 2 wie in Beispiel 3 beschrieben laminiert und anschließend markiert. Im Unterschied zu Beispiel 3 wurde jedoch gegen die mattere Deckschicht D2 der opaken Folie gegen die transparente Folie laminiert.

25

Das erfindungsgemäße Laminat nach Beispiel 3 zeigte eine kontrastreiche gut erkennbare Markierung, die zusätzliche eine klare Randschärfe aufwies. Die Markierung läßt sich klar und deutlich als dunkler Schriftzug auf dem weißen Hintergrund des Laminats wahrnehmen. Alle Lamine nach den Vergleichsbeispiel zeigten ein schwache Markierung, welche auf Grund mangelnden Kontrastes und

30

- 5 Unschärfen im Randbereich der Markierung optisch sehr viel schlechter zu erkennen waren

Patentansprüche

1. Laminat, welches mindesten zwei Folien A und B aus thermoplastischen Kunststoffen umfaßt, dadurch gekennzeichnet,

5

daß die Folie A eine transparente, mehrschichtige orientierte Polyolefinfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht ist und die Basisschicht einen Zusatzstoff enthält, welcher Laserlicht absorbiert und

10 daß die Folie B eine orientierte, opake, mehrschichtige Polyolefinfolie ist, welche aus einer Basisschicht und mindesten einer, auf dieser Basisschicht aufgebrachten, Zwischenschicht und mindestens einer auf der Zwischenschicht aufgebrachten Deckschicht aufgebaut ist, wobei die opake Folie in ihrer Basisschicht vakuoleninizierende Füllstoffe und in der Basisschicht und/oder der Deckschicht
15 zusätzlich TiO₂ enthält, wobei die Zwischenschicht im wesentlichen keine Vakuolen aufweist und

das Laminat mittels Laserlicht in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 10.000nm markierbar ist.

20

2. Laminat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das der laserabsorbierende Zusatzstoff ein SiO₂, vorzugsweise ein Glimmer ist.

25

3. Laminat gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der laserabsorbierende Zusatzstoff mit einer Beschichtung versehen ist.

4. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-

zeichnet, daß der laserabsorbierende Zusatzstoff mit einer Beschichtung aus Metalloxiden, vorzugsweise SbO, SnO und/oder TiO₂ versehen ist.

5 5. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der laserabsorbierende Zusatzstoff eine Wellenlänge von 300 bis 10.000 nm, vorzugsweise die Strahlung eines Nd:YAG Lasers absorbiert.

10 6. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das laserabsorbierende Pigment in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 bis 5 Gew.-% in der Basisschicht der Folie A enthalten ist.

15 7. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie A beidseitig Deckschichten aufweist, die vorzugsweise aus Propylenco- und/oder Propylenterpolymerisaten aufgebaut sind.

20 8. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht oder mindestens eine Deckschicht der Folie A mittels eines Verfahrens zur Erhöhung der Oberflächenspannung behandelt wurde und die Folie A auf dieser oberflächenbehandelten Seite gegen die Folie B laminiert ist.

25 9. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie A in ihrer Basisschicht Antistatika, vorzugsweise ein tertiäres aliphatisches Amin und ein Gleitmittel, vorzugsweise ein Erucasäureamid, enthält.

10. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, daß die Folie B in ihrer Basisschicht vakuoleninitierende Füllstoffe in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Basisschicht enthält.

11. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff CaCO_3 oder Polyethylterephthalat oder Polybutylterephthalat ist.
- 5
12. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß TiO_2 in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie enthalten ist.
- 10
13. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das TiO_2 in der Zwischenschicht in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% enthalten ist und die Zwischenschicht eine Dicke von 2 bis 15 μm aufweist.
14. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch
- 15 gekennzeichnet, daß die Folie B beidseitig Deckschichten aufweist und die Dicken der Deckschichten zwischen 0,5 und 5 μm liegt.
15. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch
- 20 gekennzeichnet, daß die Folie B eine zweite Zwischenschicht auf der gegenüberliegenden Oberfläche der Basisschicht aufweist.
16. Laminat nach Anspruch 15 dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der zweiten Zwischenschicht 1 bis 15 μm beträgt.
- 25
17. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Zwischenschicht TiO_2 , vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Zwischenschicht enthält.
18. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch

gekennzeichnet, daß die oder mindestens eine Deckschicht mittels eines Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenspannung behandelt wurde, vorzugsweise Corona-, Plasma- oder Flammbehandelt ist.

- 5 19. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie B mit ihrer oberflächenbehandelten Seite laminiert ist.
20. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Folien A und B mittels eines Klebers zusammengefügt
10 sind.
21. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Folien A und B mittels Extrusionslaminierung zusammengefügt sind.
15
22. Laminat gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es eine dunkle mittels Laserstrahl erzeugte Markierung aufweist.
23. Verfahren zur Lasermarkierung eines Laminats nach einem der Ansprüche 1 bis
20 23 dadurch gekennzeichnet, daß das Laminat mittels eines Nd:YAG Lasers markiert oder beschriftet wird.
24. Verwendung eines Laminats nach einem der Ansprüche 1 bis 23 zur Herstellung einer Verpackung.
25
25. Verwendung eines Laminats nach einem der Ansprüche 1 bis 23 zur Herstellung einer tastbaren Markierung, Beschriftung, Graphik und/oder sonstigen Information.
26. Verwendung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierung

eine Vertiefung oder erhaben ist.

27. Verwendung nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß die
5 tastbare Markierung, Beschriftung, Graphik und/oder sonstige Information in einer
Blindenschrift aufgebracht wird.

28. Verwendung eines Laminats nach einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Herstellung
einer easy opening Verpackung.

10 29. Etikett enthaltend ein Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch
gekennzeichnet, daß das Etikett eine optisch erkennbare oder tastbare Markierung,
Beschriftung, Graphik und/oder sonstige Information aufweist.

15 30. Verwendung eines Etiketts nach Anspruchs 26 zum Etikettieren von
Behältnissen mit Nahrungsmitteln.

31. Verwendung eines Lasers zur Herstellung einer erhabenen, tastbaren
Markierung, Beschriftung, Graphik und/oder sonstige Information auf einer Folie aus
thermoplastischen Polymeren.

20



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B27/32 B41M5/26 C08K9/02 B65D65/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B B41M C08K B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 199 05 415 A (HOECHST TRESPAPHAN GMBH) 17 August 2000 (2000-08-17) example 1 example VERGLEICH2 claims 1,12,13 ---	1-6, 9-14, 21-25
Y	WO 00 12305 A (HOECHST TRESPAPHAN GMBH ;BLYTH STUART (GB)) 9 March 2000 (2000-03-09) page 1, paragraph 3 page 3, paragraph 3 example 1 claims 1,7,9 --- -/--	1-6, 9-14, 21-25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 2002

Date of mailing of the international search report

26/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stabel, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01947

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 30 478 A (QUARZWERKE GMBH) 29 January 1998 (1998-01-29) column 3, line 14-65 column 4, line 45-60 column 5, line 52-59 example 2 -----	1-6, 22
A	"LASERBESCHRIFTEN NUN AUCH BEI POLYOLEFINEN MOEGLICH" KUNSTSTOFFE, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, vol. 79, no. 11, 1 November 1989 (1989-11-01), page 1138 XP000175227 ISSN: 0023-5563 the whole document -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01947

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19905415	A	17-08-2000	DE 19905415 A1	17-08-2000
			AU 2801200 A	29-08-2000
			CN 1340078 T	13-03-2002
			WO 0047661 A1	17-08-2000
			EP 1155071 A1	21-11-2001
WO 0012305	A	09-03-2000	AU 5855399 A	21-03-2000
			WO 0012305 A1	09-03-2000
			EP 1117535 A1	25-07-2001
DE 19630478	A	29-01-1998	DE 19630478 A1	29-01-1998
			AT 208280 T	15-11-2001
			DE 59705289 D1	13-12-2001
			WO 9804417 A1	05-02-1998
			EP 0914257 A1	12-05-1999
			ES 2167763 T3	16-05-2002
			JP 2000501670 T	15-02-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B32B27/32 B41M5/26 C08K9/02 B65D65/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B32B B41M C08K B65D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 05 415 A (HOECHST TRESPAPHAN GMBH) 17. August 2000 (2000-08-17) Beispiel 1 Beispiel VERGLEICH2 Ansprüche 1,12,13 ---	1-6, 9-14, 21-25
Y	WO 00 12305 A (HOECHST TRESPAPHAN GMBH ;BLYTH STUART (GB)) 9. März 2000 (2000-03-09) Seite 1, Absatz 3 Seite 3, Absatz 3 Beispiel 1 Ansprüche 1,7,9 --- -/--	1-6, 9-14, 21-25

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juni 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stabel, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 30 478 A (QUARZWERKE GMBH) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Spalte 3, Zeile 14-65 Spalte 4, Zeile 45-60 Spalte 5, Zeile 52-59 Beispiel 2 -----	1-6, 22
A	"LASERBESCHRIFTEN NUN AUCH BEI POLYOLEFINEN MOEGLICH" KUNSTSTOFFE, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, Bd. 79, Nr. 11, 1. November 1989 (1989-11-01), Seite 1138 XP000175227 ISSN: 0023-5563 das ganze Dokument -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01947

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19905415 A	17-08-2000	DE 19905415 A1	17-08-2000
		AU 2801200 A	29-08-2000
		CN 1340078 T	13-03-2002
		WO 0047661 A1	17-08-2000
		EP 1155071 A1	21-11-2001
WO 0012305 A	09-03-2000	AU 5855399 A	21-03-2000
		WO 0012305 A1	09-03-2000
		EP 1117535 A1	25-07-2001
DE 19630478 A	29-01-1998	DE 19630478 A1	29-01-1998
		AT 208280 T	15-11-2001
		DE 59705289 D1	13-12-2001
		WO 9804417 A1	05-02-1998
		EP 0914257 A1	12-05-1999
		ES 2167763 T3	16-05-2002
		JP 2000501670 T	15-02-2000